

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**LIGHT EMITTING ELEMENT OF GALLIUM NITRIDE COMPOUND SEMICONDUCTOR**

Patent Number: JP4163968  
Publication date: 1992-06-09  
Inventor(s): MANABE KATSUhide; others: 03  
Applicant(s): TOYODA GOSEI CO LTD; others: 01  
Requested Patent: ☐ JP4163968  
Application Number: JP19900290056 19901027  
Priority Number(s):  
IPC Classification: H01L33/00; H01L21/205  
EC Classification:  
Equivalents:

---

**Abstract**

---

**PURPOSE:** To vary emitting light color of a GaN compound semiconductor light emitting element by varying ratio of zinc of doping element of an i-type layer to magnesium.

**CONSTITUTION:** A light emitting diode 50 having 1:1 of mixture ratio of zinc of an i-type layer 55 to magnesium is manufactured by using a vapor growth apparatus. Emitting light spectrum of the diode 50 exhibits a peak at a specific value nm of dominant wavelength to be pure blue of color to be sensed by human eyes. In comparison, when the impurity of the layer 55 is only zinc, emitting light color is blue near green. Further, when the impurity of the layer 55 is only magnesium, emitting light color is indigo. Accordingly, if the mixture ratio of the zinc to the magnesium in the layer 55 is varied, emitting light dominant wavelength can be varied in a special range, indigo, blue, blue green can be varied in human eye's sense.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

## ⑫ 公開特許公報(A) 平4-163968

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>H 01 L 33/00  
21/205

識別記号

C

庁内整理番号

8934-4M  
7739-4M

⑭ 公開 平成4年(1992)6月9日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 窒化ガリウム系化合物半導体発光素子

⑯ 特 願 平2-290056

⑰ 出 願 平2(1990)10月27日

⑱ 発 明 者 真 部 勝 英 愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1番地 豊田合成株式会社内

⑲ 発 明 者 加 藤 久 喜 愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1番地 豊田合成株式会社内

⑳ 発 明 者 佐 々 道 成 愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1番地 豊田合成株式会社内

㉑ 発 明 者 小 出 典 克 愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1番地 豊田合成株式会社内

㉒ 出 願 人 豊田合成株式会社 愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1番地

㉓ 出 願 人 新 技 術 事 業 団 東京都千代田区永田町2丁目5番2号

㉔ 代 理 人 弁 理 士 藤 谷 修

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

窒化ガリウム系化合物半導体発光素子

## 2. 特許請求の範囲

n型の窒化ガリウム系化合物半導体( $Al_xGa_{1-x}$ ;  $I:I=0$ を含む)からなるn層と、i型の窒化ガリウム系化合物半導体( $Al_xGa_{1-x}$ ;  $I:I=0$ を含む)からなるi層とを有する窒化ガリウム系化合物半導体発光素子において、

前記i層のドーピング元素は、亜鉛(Zn)とマグネシウム(Mg)であることを特徴とする発光素子。

## 3. 発明の詳細な説明

## 【産業上の利用分野】

本発明は窒化ガリウム系化合物半導体発光素子に関する。

## 【従来技術】

従来、青色の発光ダイオードとしてGa系化合物半導体を用いたものが知られている。そのGa系化合物半導体は直接遷移であることから発光効率が高いこと、光の3原色の1つである青色

を発光色とすること等から注目されている。

このようなGa系化合物半導体を用いた発光ダイオードは、サファイア基板上に直接又は窒化アルミニウムから成るバッファ層を介在させて、n導電型のGa系化合物半導体から成るn層を成長させ、そのn層の上に半絶縁性のGa系化合物半導体から成るi層を成長させた構造をとっている(特開昭62-119196号公報、特開昭63-188977号公報)。

## 【発明が解決しようとする課題】

しかし、上記構造の発光ダイオードにおけるi層のドーピング元素には、亜鉛が用いられている。このため、発光のスペクトラムは480nmから500nmにピークを有するものである。したがって、人間が感じる色は緑がかった青色に固定されていた。

そこで、本発明の目的は、Ga系化合物半導体の発光ダイオードの発光色を変えることである。

## 【課題を解決するための手段】

本発明は、n型の窒化ガリウム系化合物半導体( $Al_xGa_{1-x}$ ;  $I:I=0$ を含む)からなるn層と、半絶縁

型の置化ガリウム系化合物半導体 ( $Al_xGa_{1-x}As$ ;  $x=0$  を含む) からなる  $i$  層とを有する置化ガリウム系化合物半導体発光素子において、

前記  $i$  層のドーピング元素は、亜鉛 (Zn) とマグネシウム (Mg) であることを一徴とする。

#### 【発明の作用及び効果】

本発明は、 $i$  層のドーピング元素の亜鉛 (Zn) とマグネシウム (Mg) との割合を変化させることで、青色から緑青色の範囲で発光色を可変できた。特に、亜鉛とマグネシウムの混合比を 1:1 とすることで人間の感じる色として純粋に近い青色の発光を得ることができた。

#### 【実施例】

以下、本発明を具体的な実施例に基づいて説明する。

まず、本実施例に係る発光ダイオードの製造装置について説明する。

第2図は本発明の置化ガリウム発光ダイオードを製造する気相成長装置の断面図である。

石英管10はその左端でOリング15でシール

されてフランジ14に当接し、襯管材38と固定具39を用い、ボルト46、47とナット48、49等により数箇所にてフランジ14に固定されている。又、石英管10の右端はOリング40でシールされてフランジ27に電子線固定具41、42により固定されている。

石英管10で囲われた内室11には、反応ガスを導くライナー管12が配設されている。そのライナー管12の一端13はフランジ14に固定された保持プレート17で保持され、その他端16の底部18は保持脚19で石英管10に保持されている。

ライナー管12の平面形状は第7図に示すように、下流部が狭っており、石英管10の長軸 (X軸) に垂直なライナー管12の断面は、第3図～第6図に示すように、X軸方向での位置によって異なる。即ち、反応ガスはX軸方向に流れるが、ガス流の上流側では第2図に示すように円形であり、下流側 (X軸正方向) に進むに従って、Y軸方向を長軸とし、長軸方向に拡大され、短軸方向

に縮小された楕円形状となり、サセプタ20を設置するやや上流側のA位置では第5図に示すように上下方向 (Z軸) 方向に長くY軸方向に長い楕円形状となっている。A位置における第5図に示すIV-IV矢視方向断面図における開口部のY軸方向の長さは7mmであり、Z軸方向の長さは1.2mmである。

ライナー管12の下流側には、サセプタ20を設置するX軸に垂直な断面形状が長方形の試料設置室21が一体的に連設されている。その試料設置室21の底部22にサセプタ20が設置される。そのサセプタ20はX軸に垂直な断面は長方形であるが、その上面23はX軸に対して緩やかにZ軸正方向に傾斜している。そのサセプタ20の上面23に試料、即ち、長方形のサファイア基板51が設置されるが、そのサファイア基板51とそれに面するライナー管12の上部管壁24との間隙は、上流部で12mm、下流部4mmである。

サセプタ20には動作線26が設けられており、フランジ27を取り外してその動作線26により、

サファイア基板51を設置したサセプタ20を試料設置室21へ設置したり、結晶成長の終わった時に、試料設置室21からサセプタ20を取り出せるようになっている。

又、ライナー管12の上流側には、第1ガス管28と第2ガス管29とが開口している。第1ガス管28は第2ガス管29の内部にあり、それらの両管28、29は同軸状に2重管構造をしている。第1ガス管28の第2ガス管29から突出した部分の周辺部には多数の穴30が開けられており、又第2ガス管29にも多数の穴30が開けられている。そして、第1ガス管28により導入された反応ガスはライナー管12内へ放出し、その場所で、第2ガス管29により導入されたガスと初めて混合される。

その第1ガス管28は第1マニホールド31に接続され、第2ガス管29は第2マニホールド32に接続されている。そして、第1マニホールド31にはキャリアガスの供給系統1とトリメチルガリウム (以下「TMG」と記す) の供給系統」

とトリメチルアルミニウム（以下「TMA」と記す）の供給系統Kとジエチル亜鉛（以下「DEZ」と記す）の供給系統Lとシクロペンタジエニルマグネシウム $Mg(C_5H_5)_2$ （以下、「CP,Mg」と記す）の供給系統Nが接続されている。一方、第2マニホールド32にはNH<sub>3</sub>の供給系統Hとキャリアガスの供給系統Iとシラン(SiH<sub>4</sub>)の供給系統Mとが接続されている。

又、石英管10の外周部には冷却水を循環させる冷却管33が形成され、その外周部には高周波電界を印加するための高周波コイル34が配設されている。

又、ライナー管12はフランジ14を介して外部管35と接続されており、その外部管35からはキャリアガスが導入されるようになっている。

又、試料設置室21には、側方から導入管36がフランジ14を通過して外部から伸びており、その導入管36内に試料の温度を測定する熱電対43とその導線44、45が配設されており、試料温度を外部から測定できるように構成されている。

と第2ガス管29とからそれぞれの混合ガスを流出させれば良い。i型のA<sub>1</sub>G<sub>1</sub>...N膜を形成するには、DEZとCP,Mgはサファイア基板51に吹き付けられ熱分解し、ドーパント元素は成長するA<sub>1</sub>G<sub>1</sub>...Nにドーピングされて、i型のA<sub>1</sub>G<sub>1</sub>...Nが得られる。

次に本装置を用いて、第1図に示す構成の発光ダイオード50を製造する方法について説明する。

まず、有機洗浄及び熱処理により洗浄したa面を主面とする単結晶のサファイア基板51をサセプタ20に装着する。次に、H<sub>2</sub>を2ℓ/分で、第1ガス管28及び第2ガス管29及び外部管35を介してライナー管12に流しながら、温度1100℃でサファイア基板51を気相エッチングした。

次に温度を400℃まで低下させて、第1ガス管28からH<sub>2</sub>を10ℓ/分、15℃のTMA中をバブリングしたH<sub>2</sub>を50cc/分、第2ガス管29からH<sub>2</sub>を10ℓ/分、NH<sub>3</sub>を10ℓ/分で1分間供給した。この成長工程で、A<sub>1</sub>Nのペッファ層52が約500Åの厚さに形成された。

る。

このような装置構成により、第1ガス管28で導かれたTMG、TMA、及び(DEZ及びCP,Mg)との混合ガスと、第2ガス管29で導かれたNH<sub>3</sub>とH<sub>2</sub>とシランとの混合ガスがそれらの管の出口付近で混合され、その混合反応ガスはライナー管12により試料設置室21へ導かれ、サファイア基板51とライナー管12の上唇管24との間で形成された間隙を通過する。この時、サファイア基板51上の反応ガスの流れが均一となり、場所依存性の少ない良質な結晶が成長する。

n型のA<sub>1</sub>G<sub>1</sub>...N膜を形成する場合には、DEZとCP,Mgとシランの供給を停止して第1ガス管28と第2ガス管29とから混合ガスを流出させれば良い。又、n<sup>+</sup>型のA<sub>1</sub>G<sub>1</sub>...N膜を形成する場合には、DEZとCP,Mgの供給を停止した状態でシランと他のガスを第1ガス管28と第2ガス管29とから流出させれば良い。

又、i型のA<sub>1</sub>G<sub>1</sub>...N膜を形成する場合には、DEZとCP,Mgとを供給して第1ガス管28

次に、2分経過した時にTMAの供給を停止し、サファイア基板51の温度を1150℃に保持し、第1ガス管28からH<sub>2</sub>を10ℓ/分、-15℃のTMG中をH<sub>2</sub>でバブリングして1.7×10<sup>-4</sup>セル/分供給し、第2ガス管29からH<sub>2</sub>を10ℓ/分、H<sub>2</sub>で1ppmに希釈したシランを300cc/分の割合で20分間供給し、NH<sub>3</sub>を10ℓ/分で30分間供給して、膜厚約2.2μm、キャリア濃度1.5×10<sup>18</sup>/cm<sup>3</sup>のGa<sub>1</sub>から成る高キャリア濃度n<sup>+</sup>層53を形成した。

続いて、サファイア基板51の温度を1150℃に保持し、同時に、第1ガス管28、第2ガス管29から、H<sub>2</sub>を20ℓ/分、H<sub>2</sub>で-15℃のTMGをバブリングして1.7×10<sup>-4</sup>セル/分、H<sub>2</sub>を10ℓ/分、の割合で20分間供給し、膜厚約1.5μm、キャリア濃度1×10<sup>18</sup>/cm<sup>3</sup>のGa<sub>1</sub>から成る低キャリア濃度n層54を形成した。

次に、サファイア基板51を900℃にして、同時に、第1ガス管28、第2ガス管29から、それぞれ、H<sub>2</sub>を20ℓ/分、-15℃のTMGをバブ

リングしたH<sub>2</sub>を80cc/分、17℃のDBZをバブリングしたH<sub>2</sub>を500cc/分、50℃のCP<sub>2</sub>HgをバブリングしたH<sub>2</sub>を100cc/分、H<sub>2</sub>を10L/分の割合で1分間供給して、膜厚0.04μmのGa<sub>2</sub>S<sub>3</sub>から成るi層55を形成した。この時、i層55における亜鉛の密度は $1 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ で、マグネシウムの密度は $1 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ であった。亜鉛とマグネシウムの混在割合は1対1である。

このようにして、第8図に示すような多層構造が得られた。

次に、第9図に示すように、i層55の上に、スパッタリングによりSiO<sub>2</sub>層61を2000Åの厚さに形成した。次に、そのSiO<sub>2</sub>層61上にフォトリソグランド62を塗布して、フォトリソグラフィにより、そのフォトリソグランド62を高キャリア濃度n<sup>+</sup>層53に対する電極形成部位のフォトリソグランドを除去したパターンに形成した。

次に、第10図に示すように、フォトリソグランド62によって覆われていないSiO<sub>2</sub>層61をフッ酸系エッチング液で除去した。

層53の電極8、i層55の電極7を形成した。

このようにして、第1図に示すMIS(Metal-Insulator-Semiconductor)構造の酸化ガリウム系発光素子を製造することができる。

このようにして製造された発光ダイオード10の発光強度を測定したところ、30mcdであった。

又、発光のスペクトラムはドミナント波長(人間の目で感じる波長)で465nmでピークを示すものとなった。この発光色は人間の目で感じる色では、純粋な青色であった。

又、比較のため、i層55の不純物を、密度 $2 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ の亜鉛だけとして発光ダイオードを形成した。その発光のスペクトラムはドミナント波長で500nmをピークとするものであった。この発光色は緑に近い青であった。

又、比較のため、i層55の不純物を、密度 $2 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ のマグネシウムだけとして発光ダイオードを形成した。その発光のスペクトラムはドミナント波長で430nmをピークとするものであった。この発光は藍色であった。

次に、第11図に示すように、フォトリソグランド62及びSiO<sub>2</sub>層61によって覆われていない部位のi層55とその下の低キャリア濃度n層54と高キャリア濃度n<sup>+</sup>層53の上面一部を、真空度0.04Torr、高周波電力0.44W/cm<sup>2</sup>、流速10cc/分のCCl<sub>4</sub>/P<sub>2</sub>ガスでエッチングした後、Arでドライエッチングした。

次に、第12図に示すように、i層55上に覆っているSiO<sub>2</sub>層61をフッ酸で除去した。

次に、第13図に示すように、試料の上全面に、Al層63を蒸着により形成した。そして、そのAl層63の上にフォトリソグランド64を塗布して、フォトリソグラフィにより、そのフォトリソグランド64が高キャリア濃度n<sup>+</sup>層53及びi層55に対する電極層が露出するように、所定形状にパターン形成した。

次に、第13図に示すようにそのフォトリソグランド64をマスクとして下層のAl層63の露出部を硝酸系エッチング液でエッチングし、フォトリソグランド64をアセトンで除去し、高キャリア濃度n<sup>+</sup>

これらの結果から、i層55における亜鉛とマグネシウムとの混合割合に対する発光スペクトラムのピークはドミナント波長で、第14図に示すように変化するものと思われる。

従って、i層55における亜鉛とマグネシウムとの混合割合を変化させれば、発光のドミナントピーク波長を430nmから500nmの範囲で変化させることができる。

即ち、発光ダイオードの発光色は、人間の目で感じる色で、亜鉛の混合割合を高めることにより、藍色、青色、青緑色と変化する。

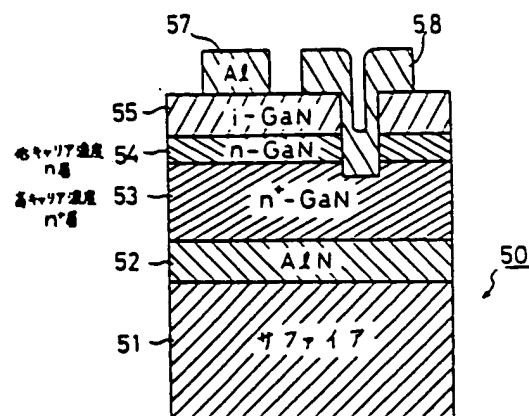
尚、マグネシウムのドーピングにはメタルシクロペンタジエニルマグネシウムMg(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Clを用いることもできる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図の本発明の具体的な一実施例に係る発光ダイオードの構成を示した構成図、第2図はその発光ダイオードを製造する装置を示した構成図、第3図乃至第6図はその装置で使用されたライナー管の断面図、第7図はそのライナー管の平面図、

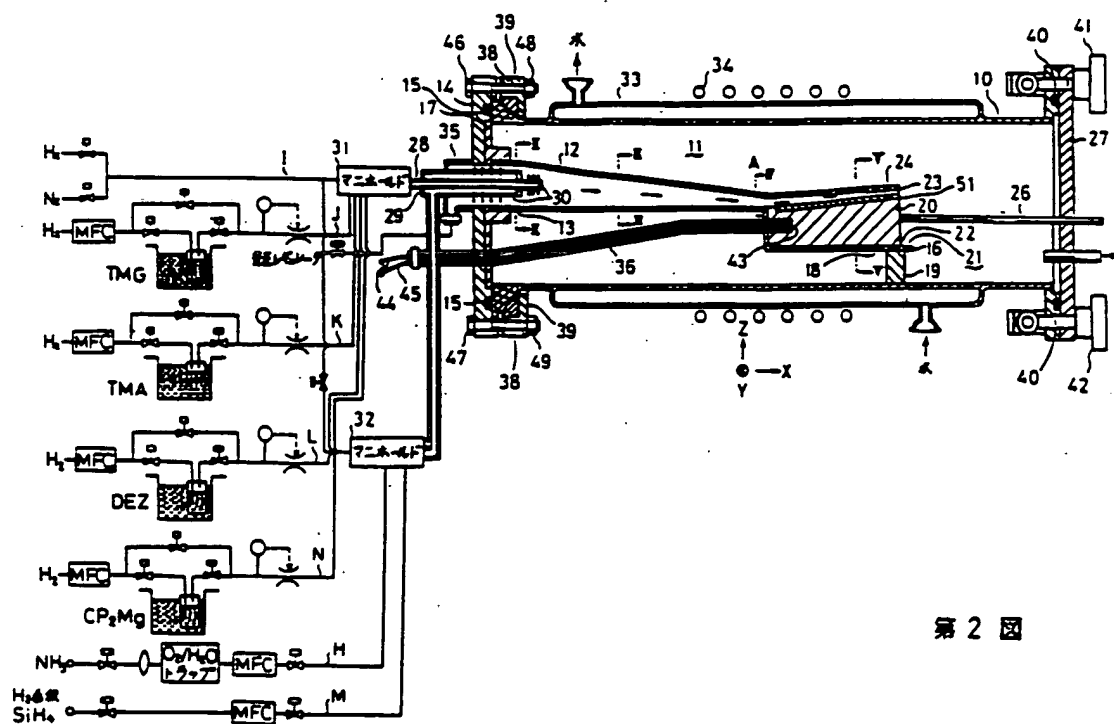
第8図乃至第13図は発光ダイオードの製造工程をした断面図、第14図はその発光ダイオードのi層におけるマグネシウムと亜鉛との混合比と発光のドミナントピーク波長との関係を示した特性図である。

第 1 回



50 …… 陽光ダイオード      51 …… サファイア基板  
52 …… パッパ層  
53 …… 高キャリア濃度 $n^+$ 層  
54 …… 低キャリア濃度 $n$ 層  
55 …… i層      57、58 …… 電極

特許出願人      豊田合成株式会社  
同      新技術事業団  
代理人      弁理士 藤谷 修



第 2 圖

